

## 원유와 석유제품 중의 다환방향족탄화수소류[PAHs] 분포특성과 발생원

정 홍 호 · 박 은 희 · 최 상 원\*  
광양만권환경연구소, 전남대학교 생명화학공학부  
(2005년 11월 11일 접수; 2006년 4월 3일 채택)

## Compositional Characteristics and Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons[PAHs] of Crude Oils and Petroleum Products

Hung-Ho Chung, Eun-Hee Park and Sang-Won Choi\*

Gwangyangbay Zone Environmental Institute, Yeosu 550-240, Korea

\*Department Chemical Engineering, College of Engineering, Chonnam National University, Yeosu 550-749, Korea

(Manuscript received 11 November, 2005; accepted 3 April, 2006)

Compositional characteristics and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs), which should be strongly regulated for environmental protection in the crude oils and petroleum products, have been investigated by gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS). In the crude oils analyzed, two-rings compound(naphthalene) of PAHs was detected around 72.3~93.5%, but five- or six-rings compound of PAHs was not detected. In the crude oils analyzed, the molecular ratio indices of Phe/Ant(phenanthrene/anthracene) $>15$ , Fla/Pyr(flouranthene/pyrene) $<1$ , BaA/Chr(benzo (a)anthracene/chrysene) $\leq 0.4$  could be effectively applied, and we found that the origin of PAHs was petrogenic sources. Total PAHs concentrations in the crude oils were increased with increasing API gravity and with decreasing sulfur contents of the analyzed crude oils. Five- or six-rings compound of PAHs were not included in all petroleum products except bunker-C. Furthermore, the molecular ratio indices of Phe/Ant(phenanthrene/anthracene) vs. Fla/Pyr(flouranthene/pyrene) could be effectively applied as the standard for the PAHs contamination criterion at the other Korean areas.

Key Words : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs), Origin, Crude oils, Petroleum products, GC-MS

### 1. 서 론

전세계적으로 환경에 관한 주의와 관심이 높아지고 있음에도 불구하고 고도의 산업화와 경제성장에 따른 석탄·석유 등의 화석연료 사용의 증가와 함께 환경 중 오염물질의 배출이 증가하고 있는 실정이다.

특히, 환경호르몬성 물질로 간주되고 있으며, 인체 내에서 미량으로도 암을 유발시킬 수 있는 발암성과 돌연변이성 물질로 알려진 내분비교란물질(Endocrine Disrupter)인 다환방향족탄화수소류(Polycy-

cllic Aromatic Hydrocarbon, 이후 PAHs로 표기함)에 대한 관심이 대두되고 있다. 일반적으로 PAHs는 벤젠 고리가 2환 이상 있는 화합물의 총칭이며 벤젠 고리가 2환인 naphthalene, 3환인 anthracene과 phenanthrene 그리고 4 환인 pyrene 등이 그 대표적인 물질이다. 환경에서 자주 검출되는 물질로는 고리가 2환에서 6환까지이며 200여종 이상의 이성질체가 존재하는 것으로 알려져 있다<sup>1,2)</sup>. 이 PAHs 중 몇몇 물질을 우선 대상물질로 선정하여 미국 환경보호국(Environmental Protection Agency, 이후 EPA로 표기함)에서 Benzo(a)pyrene 포함 17종 및 세계보건기구(World Health Organization; WHO)에서 33종 등을 관리하고 미국 및 유럽 등 여러 나라

Corresponding Author : Hung-Ho Chung, Gwangyangbay Zone Environmental Institute, Yeosu 550-240, Korea  
Phone: +82-61-654-4217  
E-mail: chunghh1004@hanmail.net

에서 환경 유해물질로 지정하여 여러 환경에서 그 허용 농도를 제한하고 있다<sup>3)</sup>.

특히 우리나라에서도 주요 어장 중의 한 곳이었던 광양만의 퇴적토 중에 PAHs 화합물에 대한 오염도가 심각하고 강, 하천과 연안 등의 퇴적토에 광범위하게 PAHs 화합물이 고농도로 존재하는 것으로 알려져 있다<sup>4-7)</sup>. 그리고 퇴적토에 존재하는 PAHs의 발생원을 알아내기 위해 노력하였으며, 주된 발생원으로 추정되는 생물학적인 산물, 석유류로부터의 산물과 열분해 산물로 나누어 조사하고 있으며 유출된 유류의 감식 및 확인을 위한 유류오염 피해 입증기술개발(유지문 감식법, 유류 바이오마커 등)이 추진되고 있다<sup>8-11)</sup>.

이에 본 연구에서는 PAHs의 오염정도가 심각한 광양만 유역의 발생원 연구의 일환으로 원유 및 석유제품에 따른 16종의 PAHs의 총량과 구성특성을 조사 분석하고, PAHs와 이 지역적 특징인 석유화학단지 및 제철단지와 오염원의 상관관계를 확인하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 시료 및 전처리

사용된 시료는 Table 1에서 나타낸 바와 같이, 원유 및 석유제품에 따른 PAHs 총량과 구성특성을 파악하기 위하여 원유를 생산산지, API도 및 황 함량에 따라 나누어 분석하였다. 원유의 산지가 Australia, United Arab Emirates, Oman과 Saudi Arabia이고, API도(American Petroleum Institute gravity)가 31.1~59.7 범위와 황함량이 0.0~2.74% 범위인 5종류의 원유를 선택하여 연구하였다. 그리고 석유제품은 시중 주유소(LG 정유)에서 판매하고 있는 휘발유, 등유 및 경유와 산업체의 보일러나 가열기의 연료로 주로 사용되고 있는 bunker-C유(LG 정유)를 사용하였다.

원유 및 석유제품 속의 PAHs 분석을 위해서 각각의 원유 및 석유제품 5g을 50ml 용기에 넣은 후 디클로로 메탄과 메탄올의 혼합용매 45ml(디클로로 메탄:메탄올=45:5)를 각각 다른 용기에 첨가 후 잘

흔들어 섞고, 분석 전까지 4℃ 이하의 냉장고에 보관하였다. 위에서 제조한 시료는 분석 전에 각각 디클로로메탄과 메탄올의 혼합용매로 20배 희석하여 분석하였다.

### 2.2. PAHs 분석

PAHs분석은 냉장보관중인 시료를 10배 농축 후 가스크로마토그래피/질량분석계(GC/MSD-5972)를 이용하여 HP-5MS(30m×0.25mm내경×0.25μm두께)로 분석하였다. 오븐온도는 100℃에서 2분 동안 머물게 한 후 285℃까지 5℃/min 승온한 후 10분 동안 머물게 하였으며, 다시 5℃/min으로 300℃까지 승온한 후 1분간 머물게 하였다. 시료주입은 분할주입법을, 운반기체는 헬륨(99.999%)을 유속 0.7ml/min으로 하여 사용하였다. 시료주입구, 연결부분 및 이온원의 온도는 각각 280℃, 280℃와 270℃로 하였으며, 이온화 전압은 70eV 그리고 질량범위는 35-500amu 범위에서 생성된 특정질량을 가지는 이온만을 선택적으로 검출하는 선택이온검출법(SIM mode, Selected Ion Monitoring)으로 분석하였다.

PAHs 표준용액은 Chem service에서 구입하였으며, EPA가 제시한 16가지 화합물(Table 2)을 디클로로메탄에 1000mg/kg으로 희석하여 사용하였고, Fig. 1에 16개 PAHs 표준용액의 크로마토그램을 나타내었다. 검정곡선은 직선식을 통하여 16개 PAHs의 희석된 5개 농도를 기준으로 내삽법을 통해서 분석하였고, 원점을 지나는 검정곡선식에서 각각의 PAHs 화합물에 대한 상관계수( $r^2$ )는 0.98이상이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 원유 속의 PAHs

PAHs 발생원의 기초연구 일환으로 실시한 각 원유의 산지, API도와 황함량에 따른 PAHs의 총량과 구성특성을 파악하기 위하여 수행한 결과를 Table 3에 나타내었다. 그 결과, 각 원유에 따른 전체 PAHs 농도는 356.4~1033.6 mg/kg 범위를 나타내었고, 원유의 산지나 API도 및 황함량에 관계없이

Table 1. Various crude oils and petroleum products analyzed

Sample	Source Name	Origin	API gravity	Sulfur contents(%)
Oil 1	North-West Shelf Condensate Crude	Australia	59.7	0.00
Oil 2	Murban Crude	Unite Arab Emirates	39.0	0.77
Oil 3	Arabian Extra Light Crude	Saudi Arabia	39.0	0.90
Oil 4	Oman Crude	Oman	33.2	1.23
Oil 5	Arabian Heavy Crude	Saudi Arabia	31.1	2.74
Petroleum Products(LG-Caltex)		Gasoline, Kero, Diesel, Bunker-C		

원유와 석유제품 중의 다환방향족탄화수소류[PAHs] 분포특성과 발생원

Table 2. Abbreviations, formula, physical properties and IARC classification of selected PAHs

Common Name (Ring No.)	Formula	Abbreviation	Vapor pressure (kpa)
Naphthalene(2)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Nap	1.1x10 <sup>-2</sup>
Acenaphthylene	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	Acy	3.9x10 <sup>-3</sup>
Acenaphthene	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	Ace	2.1x10 <sup>-3</sup>
Fluorene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	Fle	8.7x10 <sup>-5</sup>
Anthracene (3)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Ant	3.6x10 <sup>-6</sup>
Phenanthrene(3)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Phe	2.3x10 <sup>-5</sup>
Fluoranthene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	Fla	6.7x10 <sup>-7</sup>
Pyrene(4)	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	Pyr	3.1x10 <sup>-6</sup>
Benz(a)anthracene(4)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	BaA	1.5x10 <sup>-8</sup>
Chrysene(4)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	Chr	5.7x10 <sup>-10</sup>
Benzo(b)fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	BbF	6.7x10 <sup>-8</sup>
Benzo(k)fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	BkF	2.1x10 <sup>-8</sup>
Benzo(a)pyrene(5)	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	BaP	7.3x10 <sup>-10</sup>
Benzo(g,h,i)perylene(6)	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	BgP	1.3x10 <sup>-11</sup>
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	IcP	1.3x10 <sup>-11</sup>
Dibenzo(a,h)anthracene(6)	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	DaA	1.3x10 <sup>-11</sup>

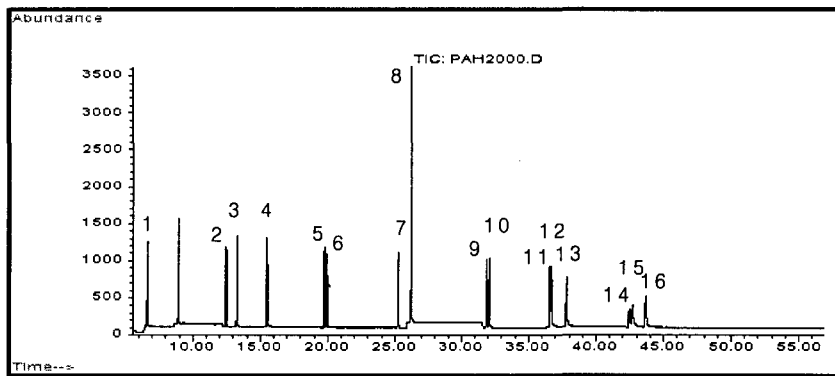


Fig. 1. GC-MS chromatograms of 16 PAHs standards. [1:Nap, 2:Acy, 3:Ace, 4:Fle, 5:Phe, 6:Ant, 7:Fla, 8:Pyr, 9:BaA, 10:Chr, 11:BbF, 12:BkF, 13:BaP, 14:IcP, 15:DaA, 16:BgP]

Table 3. PAHs concentrations in crude oils(mg/kg)

Sample	Nap	Acy	Ace	Fle	Phe	Ant	Fla	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcP	DaA	BgP	Total PAHs
Oil 1	872.4	N.D.	41.7	58.8	52.8	2.69	4.11	3.68	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1033.6
Oil 2	467.9	N.D.	17.2	63.7	114.6	4.35	6.38	9.71	2.9	16.5	4.1	3.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	706.9
Oil 3	500.0	N.D.	14.0	57.0	98.8	3.84	5.87	7.45	2.9	15.3	3.1	4.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	708.7
Oil 4	389.3	N.D.	26.1	38.6	106.7	3.99	5.93	10.6	2.59	25.2	4.2	3.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	609.4
Oil 5	226.7	N.D.	9.03	30.3	60.8	2.87	5.99	5.82	1.62	10.7	2.6	2.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	356.4

\*N.D. : not detected.

Acy(acenaphthylene), BaP(benzo(a)pyrene), IcP(indeno(1,2,3-c,d)pyrene), DaA(dibenzo(a,h)anthracene), BgP(benzo(g,h,i)perylene)이 검출되지 않았다. 그리고 API도가 59.7로 가장 높으나 황함량이 0.0%인 Oil

Table 4. Molecular ratios for determination of pyrolytic and petrogenic sources of PAHs(Readman et al.,2002)

	Phe/Ant	Fla/Pyr	BaA/Chr	ΣMPhe/Phe
Pyrolytic origin	<10	>1	>0.9	>2
Petrogenic origin	>15	<1	≤0.4	<2

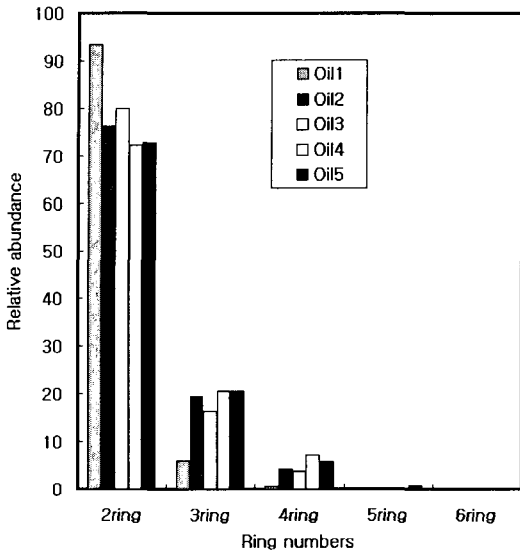


Fig. 2. Relative composition to the ring numbers of PAHs in crude oils.

1시료에서는 다른 Oil 시료와 달리 BaA (benzo(a)anthracene), Chr(chrysene), BbF(benzo(b)fluoranthene)과 BkF(benzo(k)fluoranthene)은 분석되지 않았다. 이는 원유의 지화화학적 생성배경에 따라 PAHs 구성성분이 달라져서 원유 유출사고 시 오염원을 판별할 수 있는 가능성을 확인하였다.

PAHs 화합물의 발생원에 대한 연구로 각 원유별 PAHs 화합물을 방향족 고리의 개수에 따라 PAHs 화합물을 구분하여 Fig. 2에 나타내었다. 여기에서 사용된 PAHs 방향족 고리의 개수에 따른 구분은 2환은 Nap(naphthalene)로, 3환은 Ant(anthracene)와 Phe (phenanthrene)으로, 4환은 Pyr(pyrene), BaA (benzo(a)anthracene)과 Chr(chrysene)으로, 5환은 BaP (benzo(a)pyrene)으로, 그리고 6환 방향족화합물은 BgP (benzo(g,h,i)perylene)와 DaA(dibenzo(a,h)anthracene)으로 하였다. 그 결과, 원유의 종류에 관계없이 전체 PAHs의 구성은 2환 방향족화합물인 Nap(naphthalene)이 72.3~93.5% 정도 차지하였고, 3환 방향족화합물이 전체 PAHs 구성농도 중 6.0~20.6%정도, 4환 방향족화합물은 0.6~7.1%정도 차지하였다. Phenanthrene과 같은 3환 PAHs가 검출되면 석유제품(petrogenic origin)에 발생원이 있고, 5환(benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene)과 6환

(benzo(g,h,i)perylene, Indeno (1,2,3-c,d) pyrene)이 검출되면 열분해산물(pyrolytic origin)에 발생원이 있다는 연구 결과<sup>12)</sup>를 토대로 하여 이는 석유제품과 연관된 PAHs는 4, 5환의 방향족 보다는 3환의 phenanthrene 화합물이 많이 존재한다는 Ying 연구 결과<sup>13)</sup>와 일치함을 확인할 수 있었다. 그러나 4환과 5환 방향족화합물은 원유의 특성에 따라 존재하지 않을 수도 있음을 Oil 1을 통해서 확인할 수 있었고, 그 분율도 다양함을 알 수 있었다.

그리고 여러 PAHs 발생원 연구에서 보고된 Phe/Ant(phenanthrene/anthracene)와 Fla/Pyr (fluoranthene/pyrene)의 PAHs 지수들은 발생원을 결정하기 위한 기준으로 많이 이용되어 왔다<sup>10,12,14~16)</sup>. 이러한 결과들을 구체적으로 Readman이 최근 PAHs 발생원에서 주로 사용되는 여러 지수들을 정리하였는데 그 결과를 Table 4에 나타내었다<sup>17)</sup>. 그리고 Readman이 제시한 다섯 가지 PAHs 화합물 지수 중 methyl-phenanthrene (MPhe)은 본 연구의 분석항목이 아니어서 ΣMPhe/ Phe 비는 결정할 수 없었고, 그 이외에 각 원유로부터 분석된 PAHs 화합물에서 계산이 가능한 Phe/Ant, Fla/Pyr와 BaA/Chr 비를 Table 5에 나타내었다. 그 결과 Phe/Ant 비는 21.18~26.7의 값을 나타내 석유제품에서는(50~373K) 높은 Phe/Ant 비(Phe/Ant>15)를 나타낸다는 보고<sup>10)</sup>와 일치하였고, Fla/Pyr 비에서 1 이하일 경우 PAHs 발생원이 석유산물에 있다는 결과에서는 0.56~1.12를 나타내어 다소 일치하고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 BaA/Chr 비에서도 0.4이하일 경우 PAHs 발생원이 석유산물에 있다고 한 결과에서는 0.10~0.19를 나타내어 일치됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 석유산물 특히

Table 5. Molecular ratios of Phe/Ant, Fla/Pyr and BaA/Chr

Sample	Phe/Ant	Fla/Pyr	BaA/Chr
Oil 1	22.47	1.117	N.A.
Oil 2	26.33	0.658	0.176
Oil 3	25.73	0.787	0.189
Oil 4	26.70	0.557	0.103
Oil 5	21.18	1.028	0.151

N.A. : not available.

원유와 석유제품 중의 다환방향족탄화수소류[PAHs] 분포특성과 발생원

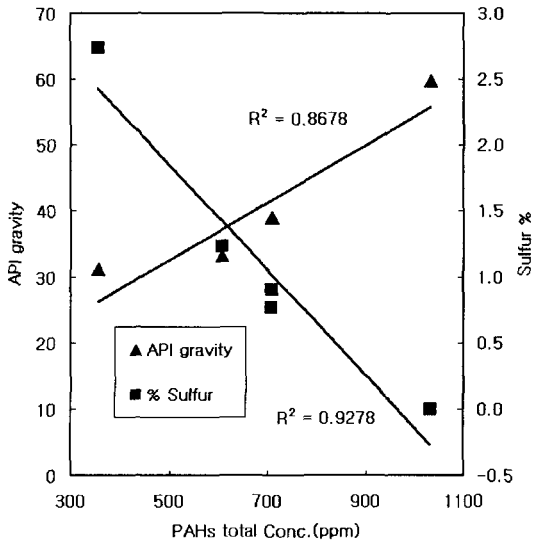


Fig. 3. Crossplots of API gravity and sulfur content vs. total PAHs concentrations in crude oils.

원유에 의한 발생원 연구에서는 Phe/Ant, Fla/Pyr와 BaA/Chr 비를 이용하는 것이 타당하며, 그 값은 Table 4에서 제시한 값과 같이 Phe/Ant 비가 15이상, Fla/Pyr 비가 1미만, BaA/Chr 비가 0.4이하 일 경우 PAHs 발생원이 석유산물에 있다고 판단할 수 있었다.

Fig. 3에는 전체 PAHs 농도에 대한 API도와 황 함량과의 관계를 나타내었다. 그 결과로부터 원유의 산지에 관계없이 API도가 증가하면 전체 PAHs 함량이 증가하는 반면에 황 함량이 증가하면 전체 PAHs 함량이 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 원유에 따라 달라지는 API도와 황 함량만으로도 전체 PAHs의 양을 예측할 수 있는 환경오염의 지표로서 가능성을 확인하였다.

3.2. 석유제품 속의 PAHs

환경에 배출되는 PAHs발생의 주된 원인중 하나가 연료유에 포함된 PAHs성분의 미연소배출과 유류유출 사고일 것이다. 이에 자동차의 연료로 휘발유와 경유, 가정용보일러 연료로 등유, 산업용 가열기와 보일러 연료로 증질유인 Bunker-C 등의 주요

석유제품에 포함된 PAHs를 분석한 결과를 Table 6에 나타내었다. 그 결과를 Table 3과 비교하여 보면 BaP(benzo(a)pyrene)은 분석된 원유에서는 검출되지 않았는데 석유제품에서 분석되었으며, BkF(benzo(k)fluoranthene)는 분석된 원유결과와는 달리 검출되지 않았다. 그리고 Acy (acenaphthylene), IcP (indeno(1,2,3-c,d)pyrene), DaA (dibenzo(a,h)anthracene), BgP(benzo(g,h,i)perylene)는 원유와 석유제품들 모두에서 검출되지 않았다. 이는 원유와 석유제품들 간의 PAHs구성 성분의 차이를 나타내어 오염원을 추적하는 인자로서 사용가능성을 확인하였다.

Fig. 4에는 분석된 각 석유제품 속에 포함된 PAHs 화합물의 고리 개수에 따른 상대적인 분율을 나타내었다. 그 결과 휘발유속의 PAHs 성분 중에는 Nap (naphthalene)이 96.6% 정도 차지하였고, 등유 속에는 84.5%, 경유 속에는 56.1%, Bunker-C 속에는 29.9%로 나타나 분석된 PAHs 화합물 중 증기압이 가장 낮은 Nap(naphthalene)특성이 원유의 증류과정을 통해 석유제품의 생산 공정 특성에 의해 함량이 낮아진 것으로 판단되었다. 그리고 석유제품에 따라 다소 차이는 있으나 고리의 수가 증가할수록 분율이 감소하였으며 3환과 4환 방향족화합물이

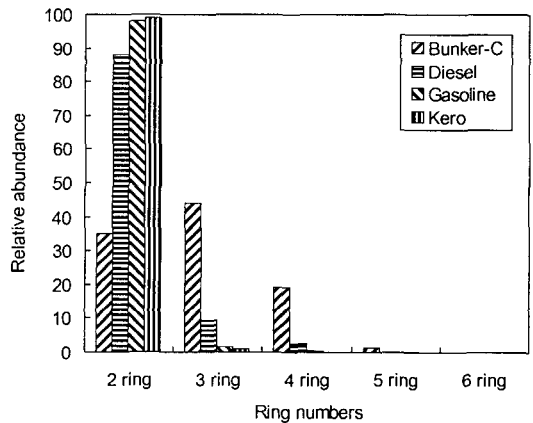


Fig. 4. Relative composition to the ring numbers of PAHs in fuel oils.

Table 6. PAHs concentrations in petroleum products used as fuel(mg/kg)

Sample	Nap	Acy	Ace	Fle	Phe	Ant	Fla	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcP	DaA	BgP	Total PAHs
Gasoline	4659	N.D.	34.7	35.5	46.1	23.4	3.3	9.4	3.4	1.7	1.6	N.D.	4.8	N.D.	N.D.	N.D.	4822.8
Kero	392.1	N.D.	40.1	28.0	3.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	464.0
Diesel	351.2	N.D.	148.3	78.3	32.0	6.5	N.D.	10.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	626.5
Bunker-C	193.2	N.D.	19.7	45.8	226.4	14.4	14.8	25.8	12.7	67.6	17.5	N.D.	7.5	N.D.	N.D.	N.D.	645.4

\* N.D. : not detected.

전체 분율의 약 65%를 차지한 Bunker-C를 제외하면 휘발유, 등유와 경유의 PAHs 구성 특성은 주로 2환 방향족화합물로 구성됨을 알 수 있었고, 5환 방향족화합물 분율이 1.4%를 나타낸 Bunker-C를 제외한 석유제품에서는 5환 이상의 방향족화합물은 분석되지 않았다.

PAHs 발생원 연구에 주로 이용되고 있는 Phe/Ant, Fla/Pyr와 BaA/Chr 비를 석유제품에 따라 Table 7에 나타내었다. 그 결과, Ant가 분석되지 않은 등유(kero)를 제외한 다른 석유제품에서 Phe/Ant 비는 1.9~15.7범위를 나타내었다. 기존의 연구에서 석유제품에 대해 다양한 Phe/Ant 비를 제시하였으나, 본 결과에서는 그 값이 석유제품에 따라 달라서 이에 대한 적용이 각 석유제품으로 세분화되어야 할 필요성이 있음을 확인하였다. Fla/Pyr 비에 대해서는 Fla와 Pyr이 분석되지 않은 등유(Kero)와 Fla가 분석되지 않은 경유(Diesel)의 값을 제외하고는 Readman이 제시한 석유제품에 대한 Fla/Pyr 비가 1미만을 나타낸다는 결과(Table 4)와 일치함을 알 수 있었다. 또한 BaA/Chr 비에서도 BaA와 Chr이 분석되지 않은 등유(Kero)와 경유(Diesel)의 값을 제외하고 0.19를 나타낸 Bunker-C 경우는 Readman이 제시한 석유제품에 대한 BaA/Chr 비가 0.4이하를 나타낸 결과와 일치하였으나, 1.92를 나타낸 휘발유(Gasoline) 경우에는 크게 벗어나, Phe/Ant 비와 마찬가지로 BaA/Chr 비도 각 석유제품에 따른 구체적이고 세분화된 적용이 필요함을 확인하였다. 이러한 결과는 원유에서와는 달리 석유제품에서는 각 제품에 대한 고유특성이 존재함을 보여주고 있으며, 석유제품에 대한 발생원 연구에서는 Phe/Ant 비와 BaA/Chr 비보다는 Fla/Pyr 비를 이용하는 것이 타당하며, 이것마저도 적용에 한계가 있음을 확인하였다.

Fig. 5에는 최근 여러 PAHs 발생원 연구<sup>13,18)</sup>에서 제안한 Phe/Ant 비에 대한 Fla/Pyr 비의 값을 이용한 PAHs 발생원 분석법의 적용 신뢰성을 확인하고자, PAHs 주요 오염원으로 의심된 원유 및 석유제

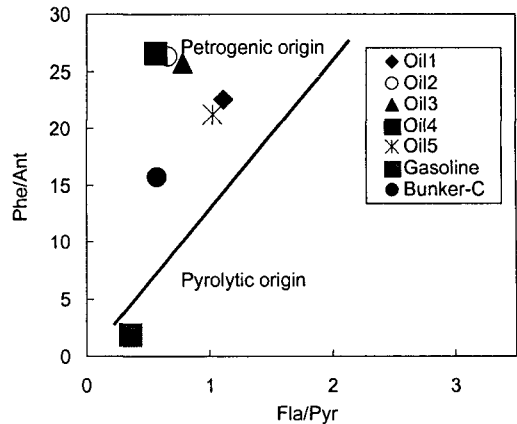


Fig. 5. Crossplot of the Phe/Ant ratio vs. the Fla/Pyr ratio in crude oils and petroleum products used as fuels.

품속의 Phe/Ant 비에 대한 Fla/Pyr 비의 값을 도식하여 나타내었다. 그 결과 원유 및 석유제품의 결과에서는 열분해 산물과 석유로부터의 산물 경계선을 약간 벗어난 휘발유(Gasoline)를 제외한 모든 원유와 석유제품이 석유로부터의 산물 영역(Petrogenic origin)에 포함되어, 이러한 지수를 이용한 PAHs 발생원 연구의 가능성과 신뢰성을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

PAHs 발생원에 대한 구체적인 연구를 위하여 광양만 유역에 주로 유입·유통되는 원유 및 석유제품을 대상으로 한 PAHs의 총량과 구성특성과 그 발생원을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 다양한 원유 속에는 2환(Nap) 방향족화합물이 주를 이루었고, 각각의 원유에 포함된 PAHs 종류와 함량이 각기 다르게 분포되어 있으며, 원유의 유출 사고 시 사고유를 판별하는 것이 가능함을 확인하였다. 그리고 원유에 포함된 PAHs 구성 화합물 지수로는 원유의 산지나 종류에 관계없이 Phe/Ant 비가 15이상, Fla/Pyr 비가 1미만, BaA/Chr 비가 0.4 이하가 적합하였다.

2) 원유의 산지에 관계없이 API도가 증가하면 전체 PAHs 함량이 증가하는 반면에 황함량이 증가할수록 전체 PAHs 함량이 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 원유에 따라 달라지는 API도와 황함량만으로도 전체 PAHs의 양을 예측할 수 있는 환경오염의 지표 가능성을 확인하였다.

3) 석유제품에서는 2환(Nap) 방향족화합물의 함량이 제품의 정제온도가 높아짐에 따라 낮아졌고, Bunker-C를 제외한 휘발유(Gasoline), 등유(Kero), 경유(Diesel)에서는 5환 고리 이상의 화합물은 나타

Table 7. Molecular ratios of Phe/Ant, Fla/Pyr and BaA/Chr in petroleum products used as fuels

	Phe/Ant	Fla/Pyr	BaA/Chr
Gasoline	1.97	0.35	1.92
Kero	N.A.	N.A.	N.A.
Diesel	4.89	N.A.	N.A.
Bunker-C	15.7	0.57	0.19

N.A. : not available.

나지 않았다. 그리고 석유제품에 포함된 PAHs 구성 화합물 지수로는 Fla/Pyr 비가 1미만일 경우가 적합하였으나, 각 석유제품에 대한 고유특성이 존재하여 PAHs 구성 화합물 지수에 의한 발생원 적용에 한계가 있음을 확인하였다.

4) Phe/Ant 비에 대한 Fla/Pyr 비의 값을 이용한 PAHs 발생원 연구에 대한 적용 가능성과 그 결과의 신뢰성을 PAHs 오염원으로 의심되는 원유 및 석유제품을 대상으로 실시한 결과, 일부 경우에 약간의 오차는 있었으나 대부분 각각의 해당 영역범위에 포함되어 그 신뢰성을 확인하였다.

추가적으로, 환경보호를 위해 규제되고 저감되어야 할 PAHs의 발생원에 대한 연구에 사용된 분석지수들은 한국의 다른 지역에 대한 PAHs 오염도를 판단하는데 효과적으로 사용될 수 있으며, 이와 더불어 주요 PAHs 발생원의 예측 및 분석에 따른 기본 data 확립이 병행되어야 할 것으로 판단된다.

### 참고 문헌

- 1) 김태승, 신선경, 2001, 환경중의 다환방향족탄화수소류의 배출 및 분석 현황, *Analytical Science & Technology*, 14(4), 47A-74A.
- 2) 조규탁, 이동수, 신용승, 2000, 다환방향족탄화수소(PAHs)의 국내 배출량추정-잔류성 유기오염물질의 국제규제에 대응하여-, *대한환경공학회지-기술자료*, 22(10), 1921-1932.
- 3) International Agency for Research on Cancer, 1991, IARC, monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 43-53.
- 4) 권개경, 정성영, 이정현, 현정호, 김상진, 2004, 다환방향족 탄화수소가 광양만 퇴적토의 미생물 군집구조에 미치는 영향, *Korean J. Environ. Bio.*, 22(special issue), 38-49.
- 5) 정홍호, 정호승, 김은영, 조환익, 황주찬, 최상원, 2004, 광양만 유역 퇴적토 중의 다환방향족탄화수소류, *한국환경과학회지*, 13(6), 543-549.
- 6) 이종섭, 이문옥, 박일흠, 이삼노, 1997, 광양만권 개발에 따른 해양환경의 변화, *대한토목학회, 학술발표회 논문집*, 473-476.
- 7) 김성우, 김윤신, 전준민, 2001, 여천공단내 실내·외 미세분진중의 화학원소 농도 및 발생원 추정에 관한 연구, *대한환경공학회지*, 23(2), 305-317.
- 8) 오경택, 박귀환, 이정일, 이증기, 김성준, Kubo Motoki, 정선용, 2002, 미생물을 이용한 원유 및 석유제품의 분해 특성, *한국생물공학회지*, 17(3), 247-254.
- 9) Benner, B. A., N. P. Bryner, S. A. Wise, G. H. Mulholland, R. C. Lao and M. F. Fingas,

- 1990, Polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from combustion of crude oil on water, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1418-1427.
- 10) Benner, B. A., G. E. Gordon and S. A. Wise, 1989, Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons- A roadway tunnel study, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1269-1278.
- 11) Wise, S. A., B. A. Benner, N. P. Bryner, S. N. Chesler, R. E. Rebbert and M. M. Schantz, 1988, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar standard reference material, *Anal. Chem.*, 60, 887-894.
- 12) Budzinski, H., I. Jones, J. Bellocq, C. Pierard and P. Garrigues, 1997, Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary, *Mar. Chem.*, 58, 85-97.
- 13) Ying, Wu, J. Zhang and Z. Zhijian, 2003, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Yalujiang Estuary, North China, *Marine Pollution Bulletin*, 46(5), 619-625.
- 14) Gschwend, P. M. and R. A. Hites, 1981, Fluxes of the polycyclic aromatic compounds to marine and lacustrine sediments in the north-eastern United States, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 45, 2359-2367.
- 15) Sicre, M. A., J. C. Marty, A. Saliot, X. Aparicio, J. Grimalt and J. Albaiges, 1987, Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin, *Atmos. Environ.*, 21, 2247-2259.
- 16) Colombo, J. C., E. Pelletier, C. Brochu, M. Khalil and J. A. Catoggio, 1989, Determination of hydrocarbon sources using n-alkenes and polyaromatic hydrocarbon composition indexes. Case study: Rio de la Plate, Argentina, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 888-894.
- 17) Readman, J. W., G. Fillmann, I. Tolosa, J. Bartocci, J. P. Villeneuve, C. Catinni and L. D. Mee, 2002, Petroleum and PAH contamination of the Black Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 44, 48-62.
- 18) Maciaszamora, J. V., E. Mendozavega and J. A. Villaescusacelaya, 2002, PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B.C., Mexico, *Chemosphere*, 46(3), 459-468.